

## SUSTITUCIÓN CON CROMO EN $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ OBTENIDO MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO Y SUS EFECTOS SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN BATERÍAS DE LITIO.

**Nareerat Plylahan, Candela Vidal-Abarca, Pedro Lavela, José L. Tirado.**

Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, España.

[z92plpln@uco.es](mailto:z92plpln@uco.es)

Los compuestos de estequiometría  $\text{A}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{S}$ ) con estructura del tipo NASICON presentan propiedades con potencial aplicabilidad para usarse en baterías de litio recargables. Destacamos sus propiedades redox favorables, la buena conductividad iónica y su bajo coste.  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  con estructura romboédrica posee grandes cavidades donde el litio puede insertarse y de este modo desarrollar elevadas capacidades específicas que pueden mantenerse para un número elevado de ciclos.<sup>1</sup> Aún así, el rendimiento electroquímico puede mejorarse mediante la sustitución parcial del hierro por otros metales de transición tales como Ti o Cr<sup>2,3</sup>. El objetivo de este estudio es evaluar los efectos de la sustitución parcial de hierro por cromo en  $\text{Na}_3\text{Fe}_{2-y}\text{Cr}_y(\text{PO}_4)_3$ , de estructura anti-NASICON. Posteriormente, se obtiene  $\text{Li}_3\text{Fe}_{2-y}\text{Cr}_y(\text{PO}_4)_3$  por intercambio iónico.

De los resultados obtenidos se puede concluir que es posible obtener  $\text{Li}_3\text{Fe}_{2-y}\text{Cr}_y(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) con elevado nivel de pureza mediante sencillos procesos de precipitación. El incremento del contenido en cromo no afectó significativamente al parámetro de celda unidad. La espectroscopia Mössbauer mostró que los valores de desplazamiento isomérico disminuyen ligeramente con el aumento del contenido en cromo, como cabría esperar del carácter más electropositivo de este metal que reduce la covalencia en el enlace.  $\text{Li}_3\text{Fe}_{2-y}\text{Cr}_y(\text{PO}_4)_3$  mostró mejor comportamiento electroquímico que  $\text{Na}_3\text{Fe}_{2-y}\text{Cr}_y(\text{PO}_4)_3$  como cabría esperar de su estructura más abierta lo que lleva a una difusión más rápida de los iones litio. Contenidos de cromo superiores a  $y = 0.6$  condujeron a bajas capacidades. Concretamente, los mejores resultados se obtuvieron para la composición  $\text{Li}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$  que insertó 1.7 Li por fórmula de un máximo posible de 2 Li (Fig. 1). Estos valores conducen a una capacidad específica de 105 mAh/g al final de la primera descarga. La optimización de las condiciones de síntesis mediante la introducción de métodos sol-gel para la obtención del precursor y evaporación del disolvente a baja presión y temperatura permitió incluso mejorar la reversibilidad de estos materiales catódicos.

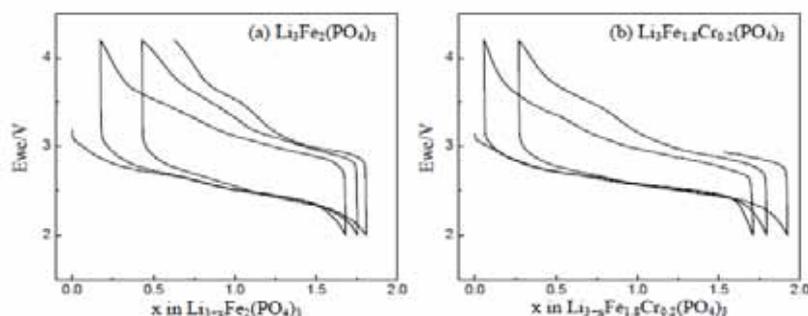


Fig. 1. Ciclado de celdas de litio usando (a)  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  y (b) material sustituido con cromo.

<sup>1</sup> Masquelier C.; Padhi A. K.; Nanjundaswamy K. S.; Goodenough J. B. J. *Solid State Chem.* **1998**, *135*, 228.

<sup>2</sup> Sun J.K.; Huang F.Q.; Wang Y.M.; Shan Z.C.; Liu Z.Q.; Liu M.L.; Xia Y.J.; K.Q. Li, *J. Alloys Compd.* **2009**, *469*, 327.

<sup>3</sup> Patoux S. ; Rousse G. ; Leriche J.B.; Masquelier C. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2084.